

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

43888-274
INATOMI et al.
August 27, 2003.

M. Dermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 8月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-250416

[ST.10/C]:

[JP2002-250416]

出 願 人

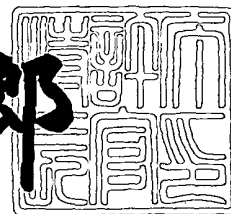
Applicant(s):

松下電器産業株式会社

2003年 5月 6日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3032630

【書類名】 特許願

【整理番号】 2037140037

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式
会社内

【氏名】 稲富 友

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100117972

【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114078

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電気化学素子

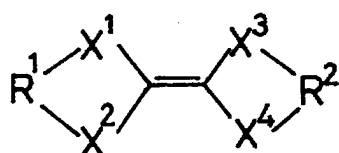
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化還元反応に伴う電子移動を電気エネルギーとして取り出す電気化学素子であって、

正極と、負極と、電解液または固体電解質とからなり、

前記正極および前記負極より選ばれる少なくとも一方が、一般式（1）：

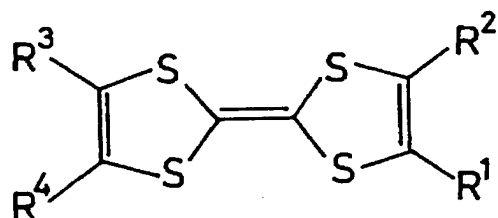
【化 1】



（式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に鎖状または環状の脂肪族基であり、 R^1 と R^2 は同じであっても異なってもよく、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は、それぞれ独立に硫黄原子、酸素原子またはテルル原子であり、 $\text{X}^1 \sim \text{X}^4$ は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子およびホウ素原子よりなる群から選ばれる 1 種以上を含むことができる。）で表される構造を有する化合物を含んでいることを特徴とする電気化学素子。

【請求項 2】 前記化合物が、一般式（2）：

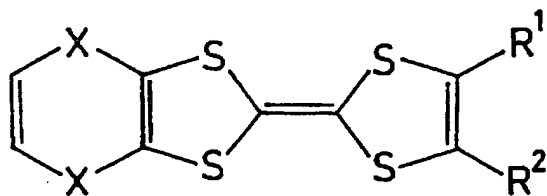
【化 2】



（式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、それぞれ独立に鎖状または環状の脂肪族基、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる 1 種以上を含むことができる。）で表される請求項 1 記載の電気化学素子。

【請求項3】 前記化合物が、一般式（3）：

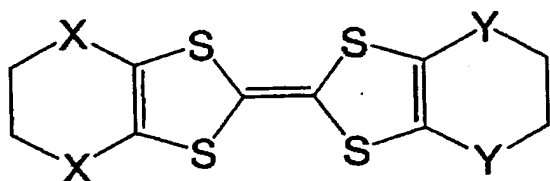
【化3】



（式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に鎖状または環状の脂肪族基、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、 R^1 と R^2 は同じであっても異なってもよく、Xは、イオウ原子、酸素原子またはテルル原子であり、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる1種以上を含むことができる。）で表される請求項1記載の電気化学素子。

【請求項4】 前記化合物が、一般式（4）：

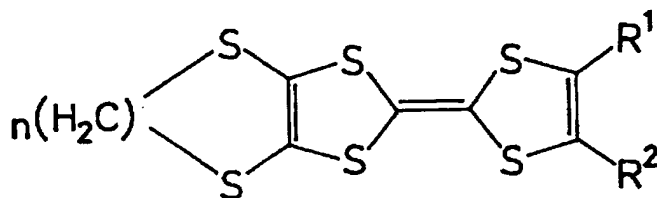
【化4】



（式中、XおよびYは、それぞれ独立に硫黄原子、酸素原子またはメチレン基であり、XとYは同じであっても異なってもよい。）で表される請求項1記載の電気化学素子。

【請求項5】 前記化合物が、一般式（5）：

【化5】

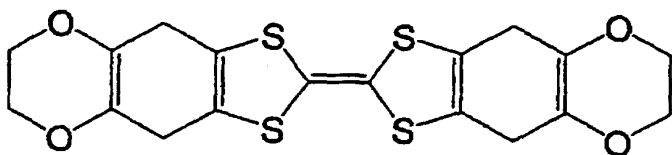


（式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に鎖状または環状の脂肪族基、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、R

¹とR²は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる1種以上を含むことができ、nは1以上である。)で表される請求項1記載の電気化学素子。

【請求項6】 前記化合物が、化学式(6)：

【化6】



で表される請求項1記載の電気化学素子。

【請求項7】 前記化合物が、一般式(1)で表される構造を複数有する高分子化合物である請求項1記載の電気化学素子。

【請求項8】 前記高分子化合物が、ポリアセチレン鎖を主鎖として有する請求項7記載の電気化学素子。

【請求項9】 前記高分子化合物が膜を形成している請求項7記載の電気化学素子。

【請求項10】 前記電解液が、溶媒および前記溶媒に拡散するアニオンとカチオンからなり、前記化合物が、酸化還元反応に伴い、前記カチオンと配位結合を形成する請求項1～9のいずれかに記載の電気化学素子。

【請求項11】 前記カチオンが、リチウムイオンである請求項10記載の電気化学素子。

【請求項12】 前記電解液が、溶媒および前記溶媒に拡散するアニオンとカチオンからなり、前記化合物が、酸化還元反応に伴い、前記アニオンと配位結合を形成する請求項1～9のいずれかに記載の電気化学素子。

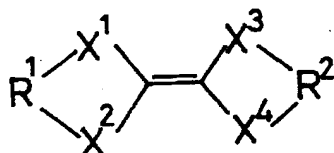
【請求項13】 前記正極が、前記化合物を正極活物質として含み、前記負極が、炭素材料を負極活物質として含む請求項1～9のいずれかに記載の電気化学素子。

【請求項14】 前記正極が、前記化合物を正極活物質として含み、前記負極が、リチウム金属、リチウム含有複合窒化物およびリチウム含有複合チタン酸

化物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を負極活物質として含む請求項1～9のいずれかに記載の電気化学素子。

【請求項15】 一般式(1)：

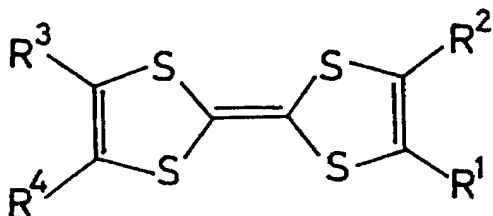
【化7】



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に鎖状または環状の脂肪族基であり、 R^1 と R^2 は同じであっても異なってもよく、 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に硫黄原子、酸素原子またはテルル原子であり、 $X^1 \sim X^4$ は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子およびホウ素原子よりなる群から選ばれる1種以上を含むことができる。)で表される構造を有する化合物からなることを特徴とする電気化学素子用電極活物質。

【請求項16】 前記化合物が、一般式(2)：

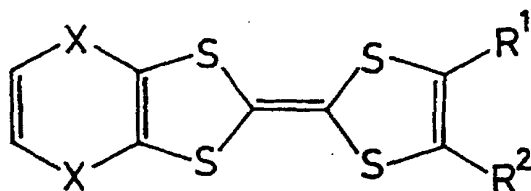
【化8】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に鎖状または環状の脂肪族基、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、 $R^1 \sim R^4$ は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる1種以上を含むことができる。)で表される請求項15記載の電気化学素子用電極活物質。

【請求項17】 前記化合物が、一般式(3)：

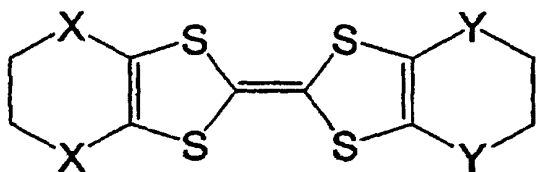
【化9】



(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に鎖状または環状の脂肪族基、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、 R^1 と R^2 は同じであっても異なってもよく、Xは、イオウ原子、酸素原子またはテルル原子であり、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる1種以上を含むことができる。) で表される請求項15記載の電気化学素子用電極活物質。

【請求項18】 前記化合物が、一般式(4)：

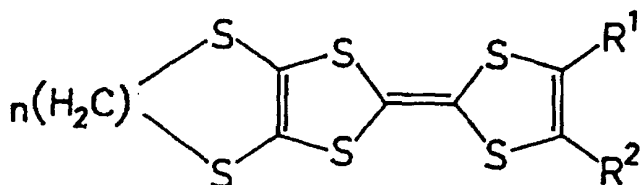
【化10】



(式中、XおよびYは、それぞれ独立に硫黄原子、酸素原子またはメチレン基であり、XとYは同じであっても異なってもよい。) で表される請求項15記載の電気化学素子用電極活物質。

【請求項19】 前記化合物が、一般式(5)：

【化11】

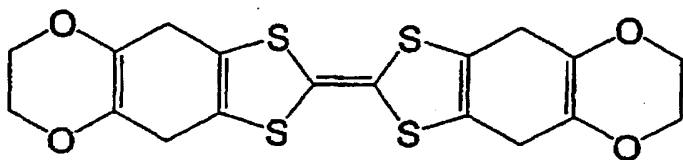


(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に鎖状または環状の脂肪族基、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、R

¹とR²は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる1種以上を含むことができ、nは1以上である。)で表される請求項15記載の電気化学素子用電極活物質。

【請求項20】 前記化合物が、化学式(6)：

【化12】



で表される請求項15記載の電気化学素子用電極活物質。

【請求項21】 前記化合物が、一般式(1)で表される構造を複数有する高分子化合物である請求項15記載の電気化学素子用電極活物質。

【請求項22】 前記高分子化合物が、ポリアセチレン鎖を主鎖として有する請求項21記載の電気化学素子用電極活物質。

【請求項23】 前記高分子化合物が膜を形成している請求項21記載の電気化学素子用電極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エネルギー密度が高く、サイクル特性に優れた電気化学素子およびそれに用いる電極活物質に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、移動体通信機器、携帯電子機器の開発にともない、その電源の需要は非常に大きくなっている。電池、なかでも繰り返し充放電が可能なりチウム二次電池は、起電力が高く、高いエネルギー密度が得られ、繰り返し使用が可能ことから、携帯電子機器等の電源として広範囲に用いられている。

【0003】

しかし、携帯電子機器の小型軽量化に伴い、電池の高エネルギー密度化に対す

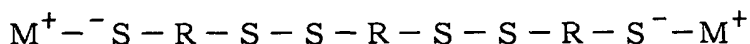
る要望もますます高まってきており、さらに高いエネルギー密度を有する新規な電極材料の出現が望まれている。このような背景のもと、電池の高エネルギー密度化に直接的に結びつく電極材料の高エネルギー密度化を目指して、材料開発の取り組みが積極的に行われている。

【0004】

近年、エネルギー密度が高く、より軽量の電池を作製するために、有機化合物を電極材料に用いる検討が行われている。有機化合物は、比重が 1 g/cm^3 程度と軽く、現在リチウム二次電池の材料として用いられているコバルト酸リチウムなどの酸化物と比較して軽量である。このため、より軽量で高容量な電池を作製することが可能となる。

【0005】

例えば、米国特許第5,833,048号明細書や米国特許第2,715,778号明細書には、ジスルフィド結合を持つ有機化合物を電極材料に用いた二次電池が提案されている。この有機硫黄化合物は、最も簡単には、 $M^+-S-R-S-M^+$ と表される。ここで、Rは脂肪族あるいは芳香族の有機基、Sは硫黄、 M^+ はプロトンあるいは金属カチオンを示す。この化合物は、電気化学的酸化反応によりS-S結合を介して互いに結合し、



のような形で高分子化する。こうして生成した高分子は、電気化学的還元反応により、元のモノマーに戻る。二次電池では、この反応を充放電反応に用いる。

米国特許第5,523,179号明細書では、単体硫黄を電極材料に用いることも提案されている。

【0006】

しかし、どちらの場合も高容量化は可能であるが、サイクル特性が低いという問題がある。これは、硫黄系材料の酸化還元反応におけるジスルフィド結合の解列・再結合では、再結合する頻度が低くなるためである。また、一度解列すると再結合する頻度が低いということは、たとえ理論的に高いエネルギー密度を有していたとしても、すべての反応可能な部位が反応できないことを意味する。これでは、実際には高エネルギー密度を有する材料とは言えない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

以上のように、有機化合物を電極材料に用いた軽量で高エネルギー密度な電気化学素子には、その化合物の酸化還元反応に伴う構造変化により、サイクル特性が低いという問題がある。本発明は、この点を鑑みたものであり、軽量で高エネルギー密度な電気化学素子のサイクル特性の改善を目的とする。

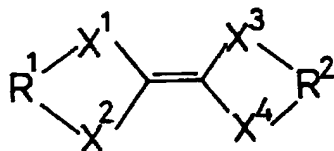
【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、酸化還元反応に伴う電子移動を電気エネルギーとして取り出す電気化学素子であって、正極と、負極と、電解液または固体電解質とからなり、前記正極および前記負極より選ばれる少なくとも一方が、一般式（1）：

【0009】

【化13】



【0010】

（式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に鎖状または環状の脂肪族基であり、 R^1 と R^2 は同じであっても異なってもよく、 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に硫黄原子、酸素原子またはテルル原子であり、 $X^1 \sim X^4$ は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子およびホウ素原子よりなる群から選ばれる1種以上を含むことができる。）で表される構造を有する化合物を含むことを特徴とする電気化学素子に関する。

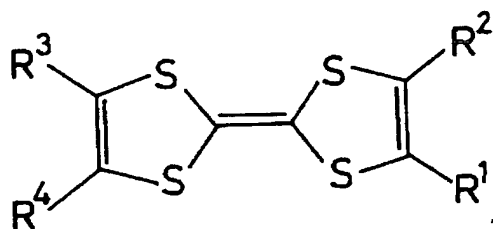
【0011】

一般式（1）において、前記脂肪族基としては、特に制限はないが、炭素数1～6の脂肪族基が好ましい。特に、一般式（1）が2つの環状 π 電子系を二重結合で繋いだフルバレン構造を構成するように、脂肪族基を選択することが好ましい。

一般式（1）で表される構造を有する化合物には、一般式（2）：

【0012】

【化14】



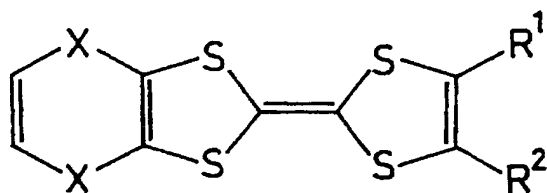
【0013】

(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に鎖状または環状の脂肪族基、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、 $R^1 \sim R^4$ は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる1種以上を含むことができる。)で表される化合物を用いることができる。

一般式(1)で表される構造を有する化合物には、また、一般式(3)：

【0014】

【化15】



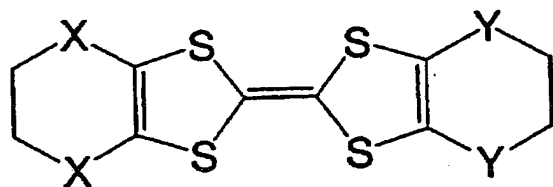
【0015】

(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に鎖状または環状の脂肪族基、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、 R^1 と R^2 は同じであっても異なってもよく、Xは、イオウ原子、酸素原子またはテルル原子であり、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる1種以上を含むことができる。)で表される化合物を用いることができる。

一般式(1)で表される構造を有する化合物には、また、一般式(4)：

【0016】

【化 16】



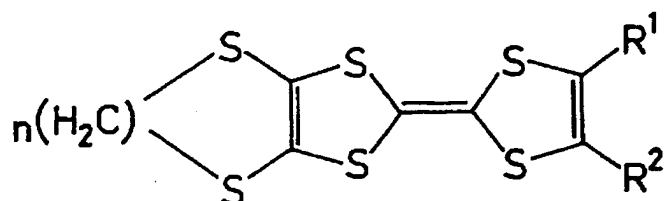
【0017】

(式中、XおよびYは、それぞれ独立に硫黄原子、酸素原子またはメチレン基であり、XとYは同じであっても異なってもよい。) で表される化合物を用いることができる。

一般式(1)で表される構造を有する化合物には、また、一般式(5)：

【0018】

【化 17】



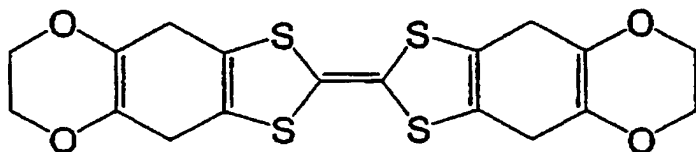
【0019】

(式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に鎖状または環状の脂肪族基、水素原子、ヒドロキシル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基またはニトロソ基であり、 R^1 と R^2 は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、イオウ原子、ケイ素原子、リン原子、ホウ素原子およびハロゲン原子よりなる群から選ばれる1種以上を含むことができ、nは1以上である。) で表される化合物を用いることができる。

一般式(1)で表される構造を有する化合物には、また、化学式(6)：

【0020】

【化 18】



【 0 0 2 1 】

で表される化合物を用いることができる。

一般式 (2)、(3) および (5) において、前記脂肪族基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、チオアルキル基、アルデヒド基、カルボン酸基、ハロゲン化アルキル基などが挙げられる。

一般式 (1) で表される構造を有する化合物には、また、一般式 (1) で表される構造を複数有する高分子化合物を用いることができる。

【 0 0 2 2 】

前記高分子化合物は、ポリアセチレン鎖を主鎖として有することが好ましい。

前記高分子化合物は膜を形成していることが好ましい。膜の厚さは 1 0 ~ 3 0 0 μ m であることが好ましい。このような膜は、化学合成や低分子化合物の電解重合などによって得ることができる。

【 0 0 2 3 】

本発明の電気化学素子において、前記電解液は、溶媒および前記溶媒に拡散するアニオンとカチオンからなり、前記化合物は、酸化還元反応に伴い、前記カチオンおよび／またはカチオンと配位結合を形成することが好ましい。

前記カチオンは、リチウムイオンであることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明の電気化学素子において、前記正極は、一般式 (1) で表される構造を有する化合物を正極活物質として含み、前記負極は、炭素材料を負極活物質として含むことが好ましい。

本発明の電気化学素子において、前記正極は、前記化合物を正極活物質として含み、前記負極は、リチウム金属、リチウム含有複合窒化物およびリチウム含有複合チタン酸化物よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種を負極活物質として含むことが好ましい。

本発明は、また、上述の一般式 (1) ~ (6) のいずれかで表される構造を有する化合物を少なくとも 1 種含む電気化学素子用電極活物質に関する。

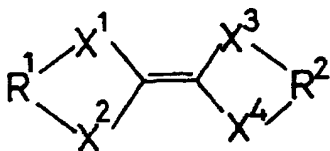
【 0 0 2 5 】

【発明の実施の形態】

本発明の電気化学素子は、酸化還元反応に伴う電子移動を電気エネルギーとして取り出す電気化学素子であって、正極と、負極と、電解液または固体電解質とからなり、前記正極および前記負極より選ばれる少なくとも一方が、一般式（1）：

【0026】

【化19】



【0027】

（式中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に鎖状または環状の脂肪族基であり、 R^1 と R^2 は同じであっても異なってもよく、 $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に硫黄原子、酸素原子またはテルル原子であり、 $X^1 \sim X^4$ は同じであっても異なってもよく、前記脂肪族基は、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、リン原子およびホウ素原子よりなる群から選ばれる1種以上を含むことができる。）で表される構造を有する化合物からなることを特徴とする。前記化合物は、電極活物質として、電池内において酸化還元反応を行い、電子の授受を行う。

【0028】

一般式（1）で表される構造を有する化合物は、その構造を大きく変化させることなく酸化還元反応を行うことができる。その機構は以下のとおりである。

一般式（1）で表される構造を有する化合物は、構造対称性を有し、平面構造を有する。また、前記化合物は、分子の中心に炭素-炭素二重結合を有し、かつ、硫黄、酸素などのヘテロ元素を含む環状構造を有する。ヘテロ元素は孤立電子対を有する。そのため、分子上に π 電子による共役が形成される。この分子上に広がった π 電子共役電子雲は、電子の授受が可能である。電子の授受は、一般式（1）で表される構造を有する化合物の酸化・還元反応によって進行する。

【0029】

例えば、還元反応（放電反応）時には、一般式（1）で表される構造を有する

化合物が還元され、電解液のカチオンが、還元された分子に配位する。その後の酸化反応（充電反応）時には、一般式（１）で表される構造を有する化合物に配位していたカチオンが脱離する。この反応を電池反応として用いることができる。

また、酸化反応（充電反応）時に一般式（１）で表される構造を有する化合物が酸化される場合には、電解液のアニオンが、酸化された分子に配位する。その後の還元反応（放電反応）時には、一般式（１）で表される構造を有する化合物に配位していたアニオンが脱離する。

【 0 0 3 0 】

このような一連の酸化還元反応において、前記化合物は、結合の解列・再結合といった大きな構造変化を起こさないと考えられる。酸化還元反応に伴って前記化合物の分子が大きく構造変化すると、次の反応を行う際にも分子の構造変化が必要となり、このとき大きなエネルギーが必要となる。そのため反応性は低下する。従って、酸化還元反応に伴う大きな構造変化がないことは、反応を効率的に行い得ることを示している。

【 0 0 3 1 】

以上のように、本発明では、分子上に広がった π 電子共役部位を酸化還元反応部位とする化合物を電極活物質に用いている。上記反応機構では、酸化還元反応に伴って活物質の骨格の大きな構造変化は起こらない。従って、酸化還元反応の繰り返しによる活物質の構造的な劣化が抑制されるため、優れた充放電サイクル特性が得られる。

【 0 0 3 2 】

さらに、上記反応機構では、通常の有機硫黄系化合物が起こすような結合・解列反応と比べて、速い反応速度を期待できる。反応速度が速くなると、電池特性としては優れたレート特性を期待できることから、急速充放電にも有利である。

【 0 0 3 3 】

本発明においては、一般式（１）で表される構造を有する化合物のなかでも、特にテトラチアフルバレン構造を有する化合物を好ましく用いることができる。また、一般式（１）で表される構造を有する限り、低分子化合物から高分子化合

物まで用いることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0034】

本発明において、高分子化合物とは、分子量10000以上のもの、または低分子化合物が集まって形成されたものを言い、低分子化合物に比べて電解液などに溶解しにくい性質を有する。従って、高分子化合物を電極活物質として用いた場合には、電解液への活物質の溶出が抑えられ、サイクル特性の安定性が高められる。

【0035】

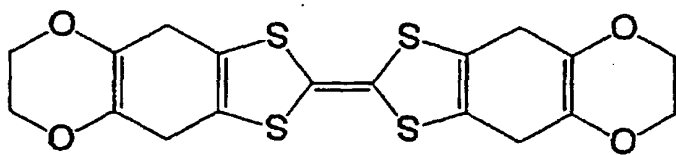
高分子化合物としては、ポリアセチレン鎖を主鎖として有する化合物が好ましい。また、一分子内に一般式(1)で表される構造を2個以上含むことが好ましい。ポリアセチレン鎖の分子量は10000~200000であることが好ましい。

【0036】

一般式(1)で表される構造を有する化合物の好ましい具体例としては、例えば、化学式(6)：

【0037】

【化20】

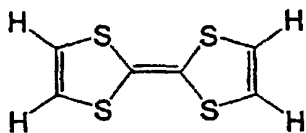


【0038】

で表される化合物、化学式(7)：

【0039】

【化21】

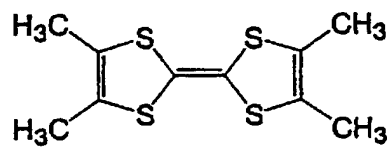


【0040】

で表される化合物、化学式 (8) :

【0041】

【化22】

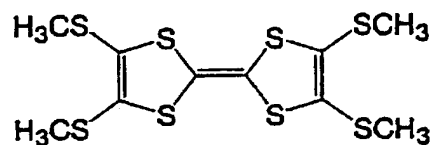


【0042】

で表される化合物、化学式 (9) :

【0043】

【化23】

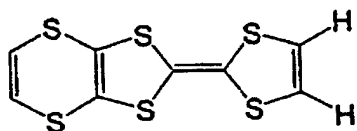


【0044】

で表される化合物、化学式 (10) :

【0045】

【化24】

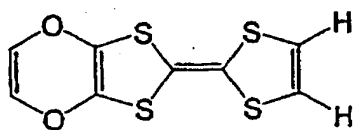


【0046】

で表される化合物、化学式 (11) :

【0047】

【化25】

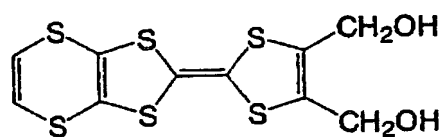


【0048】

で表される化合物、化学式 (12) :

【0049】

【化26】

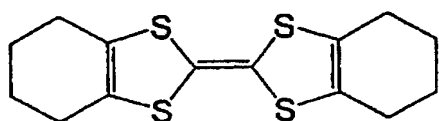


【0050】

で表される化合物、化学式(13)：

【0051】

【化27】

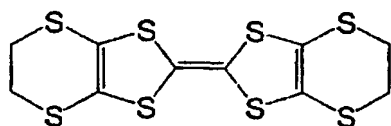


【0052】

で表される化合物、化学式(14)：

【0053】

【化28】

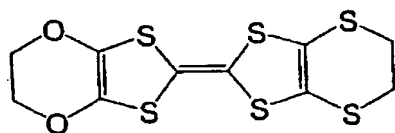


【0054】

で表される化合物、化学式(15)：

【0055】

【化29】

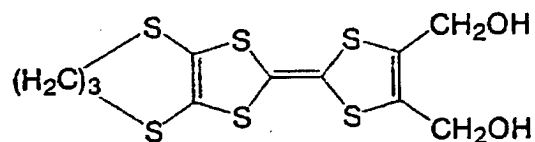


【0056】

で表される化合物、化学式(16)：

【0057】

【化 30】

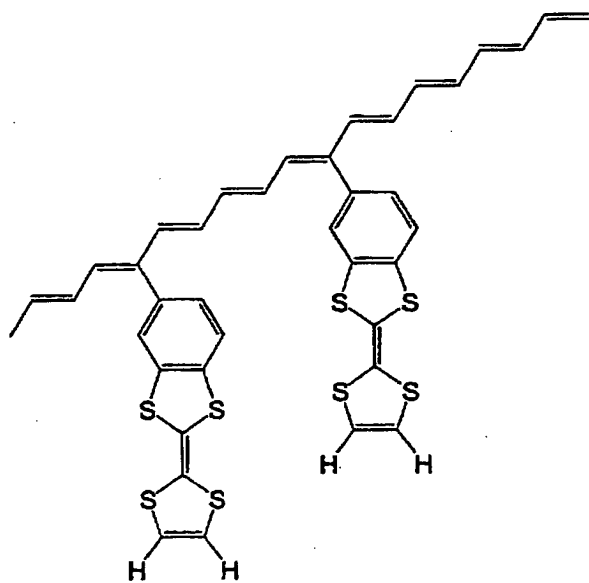


【0058】

で表される化合物、化学式 (17) :

【0059】

【化 31】



【0060】

で表される化合物等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0061】

一般式 (1) で表される構造を有する化合物は、電気化学素子のなかでも、特に二次電池の電極活物質として用いるのに適しているが、一次電池、電解コンデンサ、各種センサ、エレクトロクロミック素子等の電極にも用いることができる。

【0062】

二次電池においては、一般式 (1) で表される構造を有する化合物は、正極と負極の両方に用いてもよく、どちらか一方に用いてもよい。どちらか一方の電極

に前記化合物を用いる場合には、他方の電極活物質には、二次電池の活物質として従来から用いられている材料を特に限定なく用いることができる。

【0063】

正極活物質として一般式(1)で表される構造を有する化合物を用いる場合には、負極活物質として、例えば、グラファイト、非晶質炭素などの炭素材料、リチウム金属、リチウム含有複合窒化物、リチウム含有チタン酸化物、 S_n と炭素との複合物、 S_n と他の金属との複合物等を用いることができる。

【0064】

また、負極活物質として一般式(1)で表される構造を有する化合物を用いる場合には、正極活物質として、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ などの金属酸化物等を用いることができる。

【0065】

一般式(1)で表される構造を有する化合物を電極活物質に用いた場合、電極抵抗を低減する目的で、カーボンプラック、グラファイト、アセチレンブラック等の炭素材料、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子等を導電補助剤として電極活物質に混合させてもよい。また、イオン伝導補助剤として、ポリエチレンオキシドなどからなる固体電解質、ポリメタクリル酸メチルなどからなるゲル電解質を電極活物質に混合させてもよい。

【0066】

電極内物質の構成材料の結着性を向上させるために、結着剤を用いてもよい。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリイミド等を用いることができる。

【0067】

正極集電体または負極集電体には、ニッケル、アルミニウム、金、銀、銅、ステンレス鋼、アルミニウム合金等からなる金属箔、金属メッシュ等を用いることができる。集電体上にカーボンなどを塗布することにより、電極の抵抗値を減少させたり、集電体に触媒効果をもたせたり、集電体と活物質と化学的または物理

的に結合させたりしてもよい。

【0068】

正極と負極の間にセパレータを介在させる場合には、セパレータに電解液を含浸させる。電解液は、溶媒および前記溶媒に溶解した溶質からなることが好ましい。電解液自体をゲル化させてセパレータとしての機能を持たせてもよい。この場合、ポリアクリロニトリル、アクリレート単位またはメタクリレート単位を含む重合体、エチレンとアクリロニトリルとの共重合体等のマトリックスに電解液を含浸させることが好ましい。マトリックスには架橋高分子を用いることが好ましい。

【0069】

電解液の溶質としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属またはマグネシウムなどのアルカリ土類金属のハロゲン化物、過塩素酸塩およびトリフロロメタンスルホン酸塩に代表される含フッ素化合物の塩等が好ましい。具体的には、例えば、フッ化リチウム、塩化リチウム、過塩素酸リチウム、トリフロロメタンスルホン酸リチウム、四ホウフッ化リチウム、ビストリフロロメチルスルホニルイミドリチウム、チオシアン酸リチウム、過塩素酸マグネシウム、トリフロロメタンスルホン酸マグネシウム、四ホウフッ化ナトリウムなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0070】

電解液の溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド等の有機溶媒が好ましく用いられる。

【0071】

電解液の代わりに固体電解質を用いてもよい。固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{GeS}_2$ 、ナトリウム／アルミナ (Al_2O_3)、無定形または低相転移温度 (T_g) のポリエーテル、無定形フッ化ビニリデン-6フッ化プロピレンコポリマー、異種高分子のブレンド体、ポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。

【 0 0 7 2 】

【実施例】

次に、本発明について実施例に基づいて詳細に説明する。

各実施例では、コイン型電池を作製して電極活物質の評価を行った。評価方法は通常の二次電池の評価方法と同様とした。以下に、試験電極の作製方法、コイン型電池の作製方法および電池の特性評価について順次に説明する。

【 0 0 7 3 】

《実施例 1》

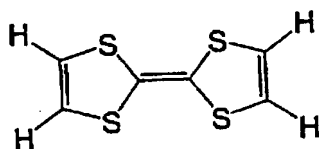
(i) 試験電極の作製方法

ガス精製装置を備えたドライボックスを用い、アルゴンガス雰囲気下において以下の操作を行った。

電極活物質として化学式 (7) :

【 0 0 7 4 】

【化 3 2】



【 0 0 7 5 】

で表される化合物 (テトラチアフルバレン: 一般式 (2) において $R^1 \sim R^4$ が水素原子の化合物) 30 mg と、導電補助剤としてアセチレンブラック 30 mg とを均一になるまで混合し、溶剤として N-メチル-2-ピロリドン を 1 mL 加えた。

得られた混合物に、活物質と導電補助剤とを結着させる目的で、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 5 mg を加え、均一になるまで混合し、黒色のスラリーを得た。

これをアルミニウム箔集電体上にキャストし、室温にて 1 時間真空乾燥を行った。乾燥後、これを 13.5 mm の円盤上に打ち抜いて試験電極とした。

【 0 0 7 6 】

(ii) コイン型電池の作製方法

上記方法で作製した試験電極を正極に用いて、リチウム金属（厚さ：300 μ m）を負極とするコイン型電池を以下の手順で作製した。得られたコイン型電池の縦断面図を図1に示す。

まず、ケース11の内面に試験電極12を配置し、試験電極（正極）12の上に多孔質ポリエチレンシートからなるセパレータ13を設置した。次に、電解液をケース11内に注液した。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの重量比1：1の混合溶媒に、1モル/Lの濃度で6フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）を溶解したものをを用いた。また、内面に金属リチウム（負極）14が圧着され、周縁部に封止リング15を装着した封口板16を準備した。そして、金属リチウム14を試験電極12と対面させてケース11を封口板16で封口し、プレス機でケース11の開口端部を封止リング15にかしめて、評価用のコイン型電池を得た。

【0077】

(iii) 電池の特性評価

作製したコイン型電池の定電流充放電を、電流値0.133 mA、電圧範囲2.5 V～4.5 Vで行い、1、50、100および300サイクル目の放電容量をそれぞれ求めた。また、リチウムの酸化還元電位（ Li/Li^+ ）に対する平均放電電圧を求めた。平均放電電圧は、1サイクル目の放電時の電圧の平均値を用いた。なお、300サイクル目まで放電電圧にほとんど変化はなかった。2段階の放電反応により放電カーブが階段状になっている場合にも、全体の平均値を求めた。結果を表1に示す。

【0078】

【表 1】

	放電容量(mAh/g)				平均放電電圧 (E/V vs. Li/Li+)
	1st	50th	100th	300th	
実施例 1	260	260	260	255	3.53
実施例 2	200	200	200	198	3.30
実施例 3	135	135	135	135	3.64
実施例 4	180	178	178	175	3.59
実施例 5	202	200	200	195	3.54
実施例 6	143	143	143	140	3.63
実施例 7	176	172	171	170	3.78
実施例 8	139	138	138	136	3.69
実施例 9	150	150	150	148	3.59
実施例 10	143	143	143	140	3.57
実施例 11	123	120	120	117	3.65
比較例 1	200	50	10	10	2.95

【0 0 7 9】

また、充放電レート特性を評価した。ここでは、作製したコイン型電池の定電流充放電を、電流値 0.665、1.33 または 2.66 mA、電圧範囲 2.5 V ~ 4.5 V で行い、各電流値における 50 サイクル目の放電容量をそれぞれ求めた。結果を表 2 に示す。

【0 0 8 0】

【表 2】

	50th サイクル時の各電流値での放電容量(mAh/g)		
	0.665 mA	1.33 mA	2.66 mA
実施例 1	260	255	252
実施例 2	200	193	190
実施例 3	135	130	123
実施例 4	178	170	166
実施例 5	200	194	190
実施例 6	143	140	132
実施例 7	172	168	160
実施例 8	138	130	121
実施例 9	150	144	140
実施例 10	143	138	134
実施例 11	120	114	111
比較例 1	45	5	5

【0 0 8 1】

《比較例 1》

試験電極の活物質として有機硫黄系化合物である 2, 5-ジメルカプト-1,

3, 4-チアジアゾール（以下、DMcT）（Aldrich社製）を用いたこと以外、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を表1および2に示す。

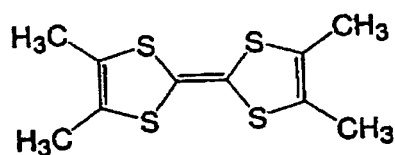
【0082】

《実施例2》

化学式（7）で表される化合物の代わりに、化学式（8）：

【0083】

【化33】



【0084】

で表される化合物（テトラメチルテトラチアフルレン：一般式（2）において $R^1 \sim R^4$ がメチル基の化合物）を用いたこと以外、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を表1および2に示す。

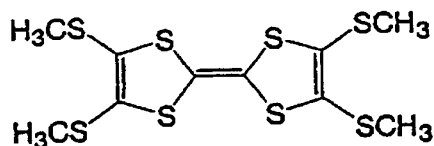
【0085】

《実施例3》

化学式（7）で表される化合物の代わりに、化学式（9）：

【0086】

【化34】



【0087】

で表される化合物（一般式（2）において $R^1 \sim R^4$ がチオメチル基の化合物）を用いたこと以外、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を表1および2に示す。

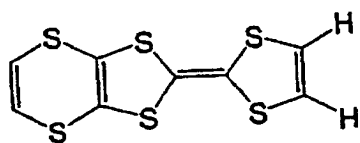
【0088】

《実施例4》

化学式 (7) で表される化合物の代わりに、化学式 (10) :

【0089】

【化35】



【0090】

で表される化合物 (一般式 (3) において R^1 および R^2 が水素原子、X がイオウ原子の化合物) を用いたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を表 1 および 2 に示す。

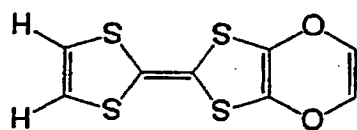
【0091】

《実施例 5》

化学式 (7) で表される化合物の代わりに、化学式 (11) :

【0092】

【化36】



【0093】

で表される化合物 (一般式 (3) において R^1 および R^2 が水素原子、X が酸素原子の化合物) を用いたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を表 1 および 2 に示す。

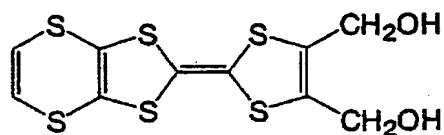
【0094】

《実施例 6》

化学式 (7) で表される化合物の代わりに、化学式 (12) :

【0095】

【化 37】



【0096】

で表される化合物（一般式（3）において R^1 および R^2 がヒドロキシメチル基、 X がイオウ原子の化合物）を用いたこと以外、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を表1および2に示す。

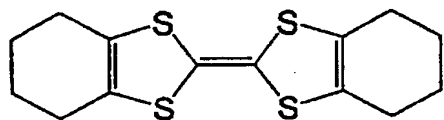
【0097】

《実施例7》

化学式（7）で表される化合物の代わりに、化学式（13）：

【0098】

【化 38】



【0099】

で表される化合物（一般式（4）において X および Y がそれぞれ炭素原子の化合物）を用いたこと以外、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を表1および2に示す。

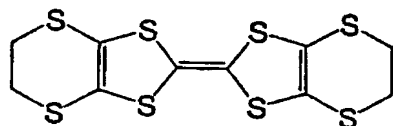
【0100】

《実施例8》

化学式（7）で表される化合物の代わりに、化学式（14）：

【0101】

【化 39】



【0102】

で表される化合物（一般式（4）においてXおよびYがそれぞれイオウ原子の化合物）を用いたこと以外、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を表1および2に示す。

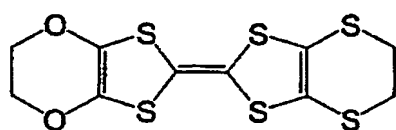
【0103】

《実施例9》

化学式（7）で表される化合物の代わりに、化学式（15）：

【0104】

【化40】



【0105】

で表される化合物（一般式（4）においてXが酸素原子、Yがイオウ原子の化合物）を用いたこと以外、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を表1および2に示す。

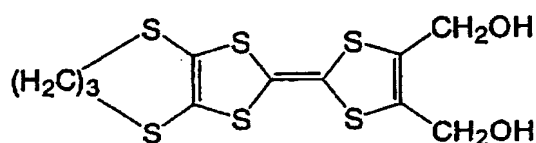
【0106】

《実施例10》

化学式（7）で表される化合物の代わりに、化学式（16）：

【0107】

【化41】



【0108】

で表される化合物（一般式（5）においてR¹およびR²がヒドロキシメチル基、n = 3の化合物）を用いたこと以外、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を表1および2に示す。

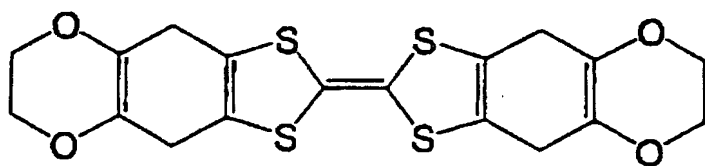
【0109】

《実施例11》

化学式（7）で表される化合物の代わりに、化学式（6）：

【0 1 1 0】

【化 4 2】



【0 1 1 1】

で表される化合物を用いたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製し、同様に評価した。結果を表 1 および 2 に示す。

【0 1 1 2】

〔評価結果の考察〕

表 1 の結果から、有機硫黄系化合物を電極活物質に用いた比較例 1 では、初期放電時には 2 0 0 m A h / g の容量が得られたものの、5 0 サイクル目には 5 0 m A h / g まで減少し、1 0 0 サイクル目にはわずか 1 0 m A h / g 程度の容量しか得られなかった。

一方、一般式（1）で表される構造を有する化合物を電極活物質に用いた実施例 1 ～実施例 1 1 では、いずれも 3 . 5 V 付近の高い平均放電電圧が得られ、3 0 0 サイクル目でもほとんど放電容量の減少が観察されなかった。

【0 1 1 3】

比較例 1 で用いた有機硫黄系化合物は、その充放電反応機構が S - S 結合の解列・再結合反応に基づいている。この反応は反応頻度が低いこと、充放電反応により分子構造が大きく変化することから、再結合性は低くなる。そのため、サイクル初期では高い放電容量が得られたものの、1 0 0 サイクル目には、ほとんど放電容量が得られなくなってしまったと考えられる。以上より、S - S 結合の解列・再結合反応に基づく反応機構を有する化合物をそのままの状態でも電極活物質に用いても、高いサイクル特性が得られないことがわかる。

【0 1 1 4】

一方、本発明の実施例 1 ～1 1 で用いた一般式（1）で表される構造を有する

化合物は、300サイクル経過後においても、ほとんど放電容量が減少すること
はなかった。これらの化合物は、充放電反応において、分子上にアニオンやカチ
オンが配位するだけであり、分子構造の大きな変化を起こさないことから、サイ
クル経過に伴う化合物自身の劣化が起こらなかったためと考えられる。

【0115】

以上の結果から、一般式(1)で表される構造を有する化合物を電極活物質と
する電気化学素子は、高いサイクル特性を有することがわかる。

また、表2の結果から明らかなように、一般式(1)で表される構造を有する
化合物を電極活物質とする電気化学素子は、高い充放電レート特性を有すること
がわかった。

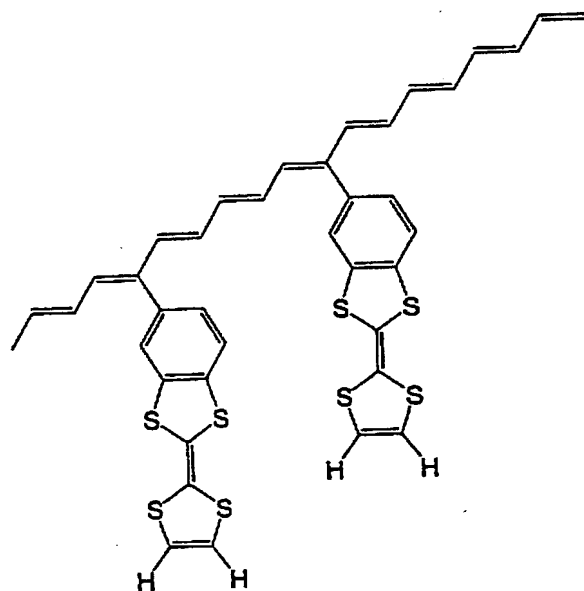
【0116】

《実施例12》

次に、一般式(1)で表される構造を複数有する高分子化合物を電極活物質に
用いた実施例について説明する。ここでは、ポリアセチレン鎖を主鎖として有し
、テトラチアフルバレン構造を有する化合物として、化学式(17)：

【0117】

【化43】



【0118】

で表される化合物を用いた。

30mgの化学式(7)で表される化合物の代わりに、40mgの化学式(17)で表される化合物を用いたこと以外、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。そして、作製したコイン型電池の定電流充放電を、電流値0.133mA、電圧範囲2.5V～4.5Vで行い、1、50、100および300サイクル目の放電容量をそれぞれ実施例1と同様に求めた。結果を表3に示す。

表3の結果より、一般式(1)で表される構造を複数有する高分子化合物を電極活物質に用いた電気化学素子も、高いサイクル特性を示すことがわかる。

【0119】

【表3】

	放電容量(mAh/g)				平均放電電圧 (E/V vs. Li/Li+)
	1st	50th	100th	300th	
実施例12	175	174	170	168	3.24

【0120】

《実施例13》

次に、負極としてリチウム含有複合窒化物を用いた実施例について説明する。

以下に示す負極を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてコイン型電池を作製した。正極には、実施例1で作製したものと同一試験電極を用いた。そして、作製したコイン型電池の定電流充放電を、電流値0.133mA、電圧範囲2.5V～4.5Vで行い、1、50、100および300サイクル目の放電容量をそれぞれ実施例1と同様に求めた。結果を表4に示す。

【0121】

ここで、リチウム含有複合窒化物は、Li/Coのモル比が2.6/0.4のリチウムコバルト合金を銅製の容器に入れ、窒素雰囲気中、800℃2時間保持することにより、前記合金を窒素と反応させて調製した。反応後、得られた黒灰色の窒化物を粉末状に粉砕し、負極活物質として用いた。

得られた負極活物質の粉末X線回折測定をCuK α 線を用いて行ったところ、窒化リチウム(Li₃N)と同じ六方晶に基づく回折パターンが観測された。このことから、Coが窒化リチウムの結晶構造に取り込まれた状態の、単一相の固

溶体が得られていることが確認された。合成したリチウム含有複合窒化物の組成は $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ であった。

【0122】

$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ の粉末、炭素粉末、および結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末を、重量比 100 : 25 : 5 で十分に混合して、負極合剤を得た。この負極合剤を銅シート上に塗布し、圧延し、得られた極板を直径 13.5 mm の円盤状に打ち抜いて負極とした。

【0123】

【表 4】

	放電容量(mAh/g)				平均放電電圧 (E/V vs. Li/Li+)
	1st	50th	100th	300th	
実施例 13	260	260	255	254	2.45
実施例 14	260	260	258	255	2.03

【0124】

《実施例 14》

次に、負極としてリチウム含有チタン酸化物を用いた実施例について説明する。

以下に示す負極を用いたこと以外は、実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。正極には、実施例 1 で作製したものと同一試験電極を用いた。そして、作製したコイン型電池の定電流充放電を、電流値 0.133 mA、電圧範囲 2.5 V ~ 4.5 V で行い、1、50、100 および 300 サイクル目の放電容量をそれぞれ実施例 1 と同様に求めた。結果を表 4 に示す。

【0125】

ここで、リチウム含有チタン酸化物には、 $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 粉末を用いた。

$\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ の粉末、炭素粉末、および結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン粉末を、重量比 100 : 25 : 5 で十分に混合して、負極合剤を得た。この負極合剤を銅シート上に塗布し、圧延し、得られた極板を直径 13.5 mm の円盤状に打ち抜いて負極とした。

【0126】

表 4 の結果より、一般式 (1) で表される構造を有する化合物を一方の電極活

物質に用い、他方の電極活物質にリチウム含有複合窒化物またはリチウム含有チタン酸化物を用いた電気化学素子も、高いサイクル特性を示すことがわかる。

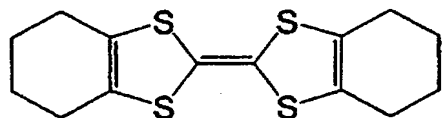
【0127】

《実施例15》

次に、一般式(1)で表される構造を有する化合物を、正極および負極の両方の活物質に用いた実施例について説明する。ここでは、正極活物質として化学式(13)：

【0128】

【化44】

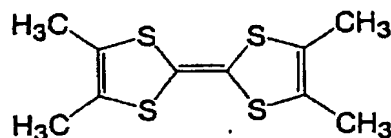


【0129】

で表される化合物を用い、負極活物質として化学式(8)：

【0130】

【化45】



【0131】

で表される化合物を用いた。

正極活物質および負極活物質にこれらを用いたこと以外、実施例1と同様にし、コイン型電池を作製した。すなわち、化学式(7)で表される化合物の代わりに、それぞれ化学式(13)で表される化合物および化学式(8)で表される化合物を用いて試験電極を作製し、前者の試験電極を正極に、後者の試験電極を負極に用いたコイン型電池を作製した。そして、作製したコイン型電池の定電流充放電を、電流値0.133mA、電圧範囲0.3V～0.6Vで行い、1、50、100および300サイクル目の放電容量をそれぞれ実施例1と同様に求めた。結果を表5に示す。

表5の結果より、両極に一般式(1)で表される化合物を用いた場合にも、高いサイクル特性が得られることがわかる。

【0132】

【表5】

	放電容量(mAh/g)				平均放電電圧 (E/V vs. Li/Li ⁺)
	1st	50th	100th	300th	
実施例 15	170	170	160	155	0.46
実施例 16	175	175	175	172	3.24

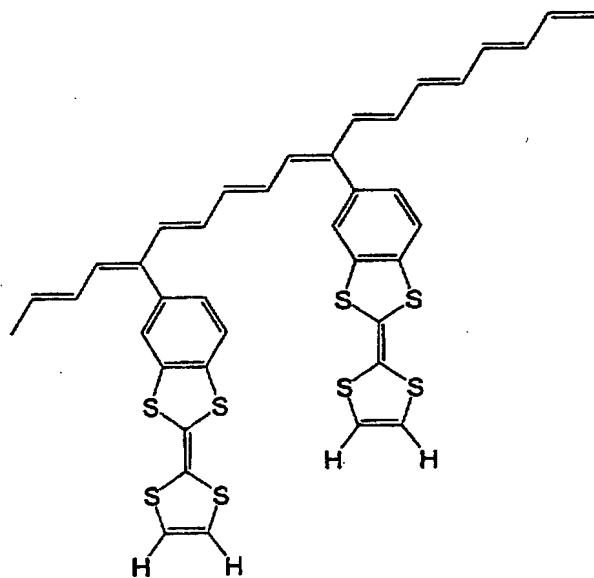
【0133】

《実施例 16》

次に、一般式(1)で表される構造を有し、かつ、膜を形成している高分子化合物を正極に用いた実施例について説明する。ここでは、化学式(17)：

【0134】

【化46】



【0135】

で表される化合物を電解重合して膜を調製した。具体的には、化学式(17)で表される化合物をアセトニトリルに溶解して、濃度0.1mol/Lの溶液を調製し、その溶液にアルミニウム基板を浸漬して、基板と対極との間に2.0V(対Li/Li⁺)の定電位電解を行った。その結果、基板上に高分子化合物の膜が形成された。

【 0 1 3 6 】

この膜を所定の形状に打ち抜き、これを正極として用いたこと以外、実施例 1 と同様にしてコイン型電池を作製した。そして、作製したコイン型電池の定電流充放電を、電流値 0. 1 3 3 m A、電圧範囲 3. 0 V ~ 3. 8 Vで行い、1、5 0、1 0 0 および 3 0 0 サイクル目の放電容量をそれぞれ実施例 1 と同様に求めた。結果を表 5 に示す。

表 5 の結果より、電解重合により得られた高分子化合物からなる膜を用いても、高いサイクル特性が得られることがわかる。

【 0 1 3 7 】

【発明の効果】

本発明の好ましい態様によれば、一般式 (1) で表される構造を有する化合物を電極活物質に用いることから、軽量かつ高エネルギー密度でサイクル特性に優れた電気化学素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

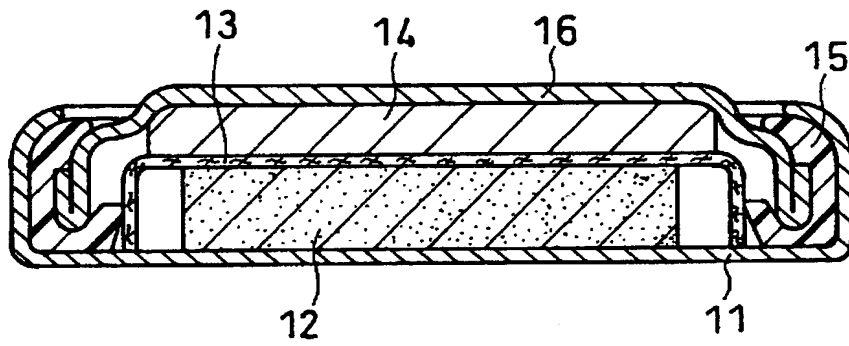
図 1 は、本発明の実施例で作製したコイン型電池の縦断面図である。

【符号の説明】

- 1 1 ケース
- 1 2 試験電極
- 1 3 セパレータ
- 1 4 金属リチウム
- 1 5 封止リング
- 1 6 封口板

【書類名】 図面

【図 1】



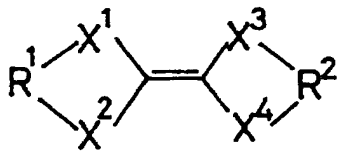
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 軽量かつ高エネルギー密度でサイクル特性に優れた電気化学素子を得る。

【解決手段】 酸化還元反応に伴う電子移動を電気エネルギーとして取り出す電気化学素子であって、正極と、負極と、電解液または固体電解質からなり、前記正極および前記負極より選ばれる少なくとも一方が、一般式（１）：

【化１】



で表される構造を有する化合物を含むことを特徴とする電気化学素子。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-250416
受付番号	50201285906
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 8月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 8月29日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府門真市大字門真1006番地
氏 名 松下電器産業株式会社